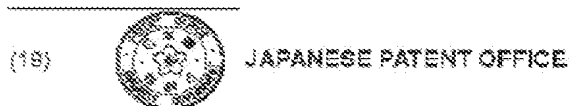




1 / 1 OrderPatent



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 58122046 A  
 (42) Date of publication of application: 20.07.1983

(51) Int. Cl. B01J 31/06  
 B01J 35/10  
 // B01D 59/32, C01B 4/00, C01B 5/02

(21) Application number: 87004968  
 (22) Date of filing: 18.01.1982

(71) Applicant: HITACHI LTD  
 (72) Inventor: MIZUMOTO MAMORU  
 YAMASHITA HISAO  
 MATSUDA SHINPEI  
 YAMAGUCHI KAZUHIKO

(54) WATER-REPELLENT CATALYST FOR  
 REACTION OF GAS AND LIQUID AND  
 GAS-LIQUID REACTING METHOD USING  
 SAID CATALYST

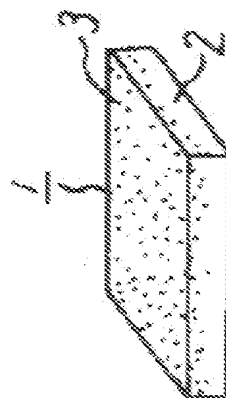
lyst is easy to form three-phase interfaces; therefore, gases are easy to arrive on catalyst surfaces and said catalyst is suitable for gas-liquid reaction.

COPYRIGHT: (C)1983 JPO&Japio

(57) Abstract

PURPOSE: To obtain a catalyst for gas-liquid reaction which is easy to form three-phase interfaces by depositing catalyst active components on a water-repellent porous carrier having gas permeability and liquid nonpermeability

CONSTITUTION: A water-repellent porous carrier 2 which is like a plate or film and has gas permeability and liquid nonpermeability and is deposited with catalyst active components 3 on at least one surface is used as a water-repellent catalyst in gas-liquid reaction of concentration of heavy water by isotopic exchange between water and hydrogen. Then, this cata-



⑩ 日本国特許庁(J P)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 ( B 2 )

平3-34366

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成3年(1991)5月22日

B 01 J 10/02  
10/00  
19/00  
33/00  
C 01 B 4/00

3 2 1

A 6345-4G  
Z 6345-4G  
6345-4G  
D 6939-4G  
C 9041-4G

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 気・液反応方法

⑯ 特 願 昭57-4998

⑰ 公 開 昭58-122046

⑱ 出 願 昭57(1982)1月18日

⑲ 昭58(1983)7月20日

⑳ 発 明 者 水 本 守 茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内  
㉑ 発 明 者 山 下 寿 生 茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内  
㉒ 発 明 者 松 田 臣 平 茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内  
㉓ 発 明 者 山 口 和 彦 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 株式会社日立製作所内  
㉔ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地  
㉕ 代 理 人 弁理士 小川 勝 男 外2名  
㉖ 審 査 官 吉 見 京 子  
㉗ 参 考 文 献 特開 昭56-91847 (J P, A) 特開 昭58-14951 (J P, A)

1

2

# ⑳ 特許請求の範囲

1 板状又は膜状を有し気体透過性と液体非透過性を有する撥水性多孔質担体と、前記担体の少なくとも片面に担持された触媒活性成分とを有する撥水性触媒の隔壁によつて液体の流路と気体の流路とを分離し、前記隔壁の少なくとも前記触媒活性成分を担持した面を前記液体の流路側とし、前記隔壁を透過した前記気体と前記液体流路を流れる液体とによつて三相界面を形成させるようにしたことを特徴とする気・液反応方法。

2 特許請求の範囲第1項において、前記隔壁を構成する前記撥水性触媒の前記触媒活性成分の担持層厚さが100 $\mu$ m以下であることを特徴とする気・液反応方法。

3 特許請求の範囲第1項において、前記隔壁を複数個並列し、前記気体の流路と前記液体の流路を交互に形成したことを特徴とする気・液反応方法。

# ㉑ 発明の詳細な説明

本発明は、気・液反応用撥水性触媒を用いた気・液反応方法に係り、特に水と水素との間の同位体交換反応により重水を濃縮するプロセスに適用するのに好適な触媒を用いた気・液反応方法に関する。

水と水素との間の同位体交換反応により重水を製造するプロセスには、反応速度を速めるために撥水性をもたせた触媒が用いられている。撥水性をもたせるために親水性触媒にポリテトラフルオロエチレンをコーティングする方法(特公昭51-32800号公報)或は撥水性の有機物のポリマーに白金、ロジウム、ニッケルなどの触媒活性成分を担持させる方法(特公昭51-41195号公報)が提案されている。触媒の多くは、粒状或は数mmの大きさの立方体からなる多孔質担体の空隙に触媒活性成分を含浸、その他の方法で埋め込んだものからなる。例えば前記特公昭51-41195号公報には、多孔質ポリテトラフルオロエチレンの3mm角の立

3

方体からなる担体に白金を含浸したものが示されている。これらの触媒は反応管に充填され、反応管内には気体と液体が流される。気体と液体は、粒状或は立方体形状を有する触媒の表面と接触し、三相界面を形成することになる。

本発明の目的は、前述の粒状或は立方体形状を有する触媒にくらべて三相界面を形成しやすい気・液反応用撥水性触媒を用いた三相界面を作りやすい気・液反応方法を提供するにある。

本発明の撥水性触媒は、板状又は膜状を有し気体透過性と液体非透過性を有する撥水性多孔質担体と、前記担体の少なくとも片面に担持された触媒活性成分とを有する。

第1図は本発明に係る触媒の一実施例を示す斜視図である。第2図はこの触媒を水中に置き、水素を導入した状態を示す断面図である。本発明の撥水性触媒1は、板状の撥水性多孔質担体2の片面に触媒活性成分3を担持したもからなる。かかる撥水性触媒を水中で使用すると、触媒の表面は水と接触するが、撥水性であるためにはじかれて触媒表面に水滴4ができる。液体非透過性であるので、液体は触媒内部には侵入しない。水中に導入された水素の一部は、点線の矢印5aで示すように進んで触媒と水との接触面に到達する。他の一部は触媒表面に到達したのち更に担体2内を矢印5bで示すように透過して水と触媒活性成分との接触面に到達する。本発明の撥水性触媒を用いると、気体が触媒表面を通るだけでなく触媒の内部をも通るようにできるので三相界面が形成されやすくなり、反応速度が速まる。

本発明者らの研究によれば、撥水性触媒の存在下での気・液反応は触媒表面で三相界面が生ずることにより進み、触媒の内部は反応の場に殆ど或は全くといっていいほど利用されていない。従って、触媒活性成分を少なくとも担体の表面に担持する必要がある。担持層を厚く形成する必要は全くない。

先行技術として示した粒状或は立方体形状を有する撥水性触媒は、三相界面の形成に必要な表面以外の担体内部にも活性成分が入り込んでいる。触媒全体からみれば表面の活性成分の量よりも担体内部の活性成分の量の方が多いくらいである。

本発明は、水と水素の同位体交換反応による重水濃縮プロセスだけでなく、気・液反応に広く適

用することができる。気・液反応とは、反応物が気体と液体とからなり、それらの反応物間において物質の化学変換を行うことをいう。かかる気・液反応には、水-水素同位体交換反応のほかに例えば下記のプロセスが含まれる。(1)軽水炉、重水炉或は核燃料再処理工場等からの排水中に含まれるトリチウムの濃縮除去プロセス。(2)水溶液中の有機物或は無機物を酸化性ガス、還元性ガス等により化学的に変換するプロセス。

本発明の撥水性触媒は、板状又は膜状担体の表面の少なくとも一部分が撥水性を有し、液中において全表面が液体で覆われることなく、表面に気体が到達できる触媒である。かかる撥水性触媒は、任意の担体に撥水化処理を施すか或は撥水性の担体に触媒活性成分を担持させるなどの方法により得ることができる。

触媒の担体には、親水性の担体例えばアルミナ、シリカ、シリカアルミナ、チタニア、活性炭などを用いることができる。これらの親水性担体は、シリコンオイル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリスチレン、パラフィン、ワックスなどの撥水性物質の溶液或は懸濁液などで処理することにより撥水性をもたせることができる。撥水性の担体としては、各種の有機高分子例えばポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化黒鉛、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、パラフィン、ポリアルキルシリコンなどを用いることができる。多孔質ポリテトラフルオロエチレンの薄い板が市販されているので、これを担体に用いて触媒活性成分を担持させることが簡便である。極めて薄い板、具体的には厚さ100 $\mu$ m以下の板のことを特に膜という。膜状の担体に触媒活性成分を担持させたときには、担体全域に触媒活性成分を担持させても気体透過性を有する。

触媒活性成分は、例えば金属塩溶液を有機溶媒(アセトン、アルコールなど)に溶解し担体に含浸させることによつて担持させることができる。

触媒活性成分を担持する層の厚さが大になると気体の透過性が悪くなるが、100 $\mu$ mまでの厚さであれば、気体の透過性を失うことはない。担持層を薄くすれば、付随して活性成分の量が減ることにもなり、資源の節約、触媒調整時間の短縮等の効果が期待できるようになる。担持層の好まし

5

い厚さは、担持可能な最小厚さないし50 $\mu$ mであり、最小厚さはおおよそ50 $\mu$ mである。

本発明の触媒を用いた場合、膜或は板の形を有する撥水性触媒の隔壁によつて液体の流路と気体の流路を分離し、少なくとも触媒活性成分を担持した面を液体の流路側におくことが望ましい。このようにすると液体流路側にある触媒活性成分表面に気体が到達しやすくなり、三相界面ができやすくなる。

第3図は、水と水素を1つの流路に一緒に流した場合の撥水性触媒近傍の断面図である。撥水性触媒を水中で使用すると、担体2の孔の多くは水滴4によつて閉じられてしまう。このように水滴4によつて閉じられた孔2aには水素は透過しないため、この孔内に存在する触媒活性成分は三相界面の形成に利用されなくなる。担体2の孔を矢印5bのように透過した水素及び矢印5aのように水柱を進んできた水素が水滴4と触媒活性成分との接触面に到達し、三相界面を形成することになる。これに対して第4図に示すように、触媒によつて水の流路と水素の流路を分離した場合には、担体の孔が水滴4によつて閉じられてしまうことがなくなる。このため三相界面が形成されやすくなる。担体の一方の表層にだけ触媒活性成分を担持させた触媒によつて水の流路と水素の流路とを分離する場合には、第5図に示すように触媒活性成分が担持された面を水の流路側に置く。

本発明の撥水性触媒を用いて気・液反応を行わせるときには、触媒の隔壁を複数個配列して水の流路と水素の流路とを交互に形成することが望ましい。第5図は、一例として触媒の隔壁を4枚用意して並行に配列し、水の流路4aと水素の流路5とを交互に形成したものである。触媒1の隔壁の数は4枚に限らず、何枚用いてもよい。第5図のように配列した場合の最も外側の隔壁は、触媒でなくても構わない。第5図では水の流れの方向4aと水素の流れの方向5とを同じ方向にしているが、向流にしてもよいし、直角或は斜めに交叉した流れにしてもよい。気体及び液体の流れの方向は任意である。このように気体の流路と液体の流路を交互にすると、1つの流路を2つの触媒の隔壁に対して共通して利用することができるので反応装置を小型化できるという効果が得られる。粒状或は立方体形状の触媒を反応管に充填して気

6

体と液体を流す方法においては、液体は反応管の壁だけを伝わって流れるか或は充填された触媒の居所だけしか通らないという現象が生ずる。従つて、触媒の多くは反応に利用されない。撥水性触媒を隔壁として気体の流路と液体の流路とを分離すれば、触媒全表面が三相界面の形成に利用される。従つて、単位重量当たりの触媒の利用率が高くなるという効果も得られる。

膜或は板状の撥水性触媒を用いる場合には、支持部材で触媒を支持することが好ましい。第6図は支持部材6で支持した撥水性触媒を4枚並行に配列した状態を示している。支持部材6には、撥水性触媒1よりなる隔壁が反応装置の組み立て時或は反応装置の運転時等に破損したり或は変形したりするのを防止する役目を持たせることができる。この場合の支持部材の材料は、機械的強度ができるだけ大きい材料、少なくとも触媒1よりは高強度の材料が適する。支持部材6には、触媒表面における液体の保持期間を長くする役目を持たせることもできる。この場合には、支持部材6を液体の流路側に設けることが必要であり、かつ支持部材の材料として親水性の材料を用いることが望ましい。第7図は、支持部材6を液体の流路側に設けた場合の一実施例である。支持部材6を液体の流路側に設けるときの支持部材の構成は、細線を編んで作った網、プレス等によつて打ち抜いた格子状の板など孔のあいたものがよい。金属は容易に入手できるし、かつ強度的にも強いものが得られるので支持部材として最適である。親水性の網状支持部材を液体の流路側に設けると、液が支持部材をぬらしかつ支持部材の網目の部分で液体が一時的に保持される。これにより液体と触媒とが接触しやすくなり、触媒表面に液滴が形成されやすくなる。液滴が多く形成されると三相界面の場が増えることになり、反応がより速やかに進行するようになる。

以下、実施例を示して本発明を具体的に説明する。これらは本発明の数例であり、本発明がこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

#### 実施例1の触媒

多孔質ポリテトラフルオロエチレン担体の厚さ50 $\mu$ mの膜に塩化白金酸のアセトン溶液を含浸させ乾燥したのち、水素雰囲気中で200℃で2時間保持して還元した。触媒活性成分としての白金の

担持量は6.1重量%であつた。

#### 実施例2の触媒

塩化白金酸を塩化パラジウムに置き換えた以外は実施例1と同じ方法で膜状触媒を調製した。パラジウムの担持量は5.4重量%であつた。

#### 比較例1の触媒

多孔質ポリテトラフルオロエチレン担体の厚さ1mmで5mm角のペレットの全域に実施例1と同じ方法で白金を担持させた。白金の担持量は0.5重量%であつた。この撥水性触媒330ccを反応管に

#### 比較例2の触媒

白金をパラジウムに変えた以外は比較例1と同じ方法で触媒を調製した。

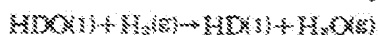
#### 実験例

実施例1、実施例2及び比較例1、比較例2の触媒を用いて水と水素との間の同位体交換反応を行い、触媒の活性を調べた。実施例1及び2の触媒の活性の測定は第7図及び第8図に示す構造の反応装置を用いて行った。第7図及び第8図の符号は夫々、8が反応塔、9が重水を含む水例えば天然水を噴射するシャワー、10が重水を含む水のタンク、11がポンプを示している。重水を含む水は反応塔の上方から下方へ向けて流れ、水素ガスは下方から上方へ向けて流れるように構成されている。

第7図に示す反応装置において実施例1及び実施例2の触媒は、夫々を幅10cm、長さ210cmに切断し、波形を有する真ちゆう製金網(20メッシュ)で支持して反応管7に入れた。反応塔の上方から重水を10容量%含む水を毎分30cc流し、下方から上方へ向けて水素ガスを毎分20ℓ(線速度0.1m/sec)流した。

第8図に示す反応装置においては、実施例1及び実施例2の触媒を、それぞれ幅6cm、長さ10cmに切断したものを第5図に示す如く積層して反応塔内に充填した。積層した触媒間に交互に水及び水素の流路を設け、反応塔の上方から重水を10容量%含む水を毎分24cc流し、下方から上方へ向けて水素ガスを毎分16ℓ(線速度0.1m/sec)流した。

本実験における水と水素の間の同位体交換反応は、下記の反応式によって行われた。



(l)は液体、(g)は気体を表している。かかる反応における触媒の活性は、触媒活性成分の速度定数 $K_{ya}^*$ で判断した。 $K_{ya}^*$ は次式によって求められる。

$$K_{ya}^* = \frac{1}{W} \left( \frac{F}{h} \ln \frac{1}{1-\eta} \right)$$

Fは水素ガスの線速度、hは反応管内の触媒の高さ、ηは平衡への到達度である。ηは反応塔の入口の重水素濃度を $X_1$ 、出口の重水素濃度を $X_2$ とし、平衡における重水素濃度を $X_{eq}$ として次式で求められる。

$$\eta = \frac{X_1 - X_2}{X_1 - X_{eq}}$$

$K_{ya}^*$ の値が大きければ大きいほど活性成分の単位重量当たりの利用率が高くなり、触媒の活性がすぐれることになる。活性がすぐれるということは、水と水素とが触媒上で接触しやすくなり、三相界面の場が増えたと見ることができる。測定の結果を表に示す。

表

	$K_{ya}^*(\text{ml/kg} \cdot \text{sec})$	
	第7図	第8図
実施例1の触媒	0.22	0.29
実施例2の触媒	0.12	0.48
比較例1の触媒	0.045	
比較例2の触媒	0.030	

以上述べたように、本発明の気・液反応方法を用いれば、気・液反応において三相界面を形成し易くすることができる。本発明の気・液反応方法を適用すれば気体が触媒表面に到達しやすくなるので三相界面が一層容易に形成されやすくなる。

#### 図面の簡単な説明

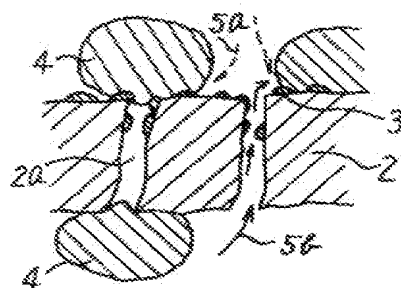
第1図は本発明の触媒の一実施例を示す斜視図、第2図は本発明の触媒を水中で使用した状態を示す断面図、第3図は触媒の全面を水と接触させた状態を示す断面図、第4図は膜或は板状触媒の一方の面を水と接触させ他方を水素ガスと接触させた状態を示す断面図、第5図及び第6図は本発明の触媒を複数枚配置した状態を示す斜視図、第7図及び第8図は触媒の活性を求める実験に用いた反応装置の概略構成図である。

1.....撥水性触媒、2.....多孔質担体、3.....触媒活性成分。

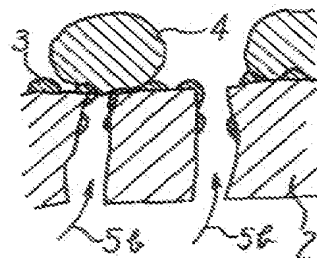
第 1 图



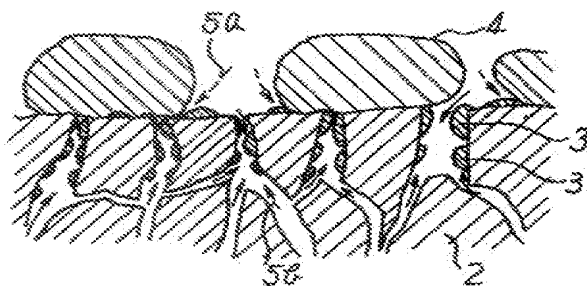
第 3 图



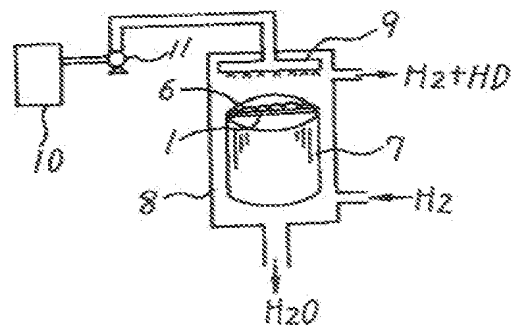
第 4 图



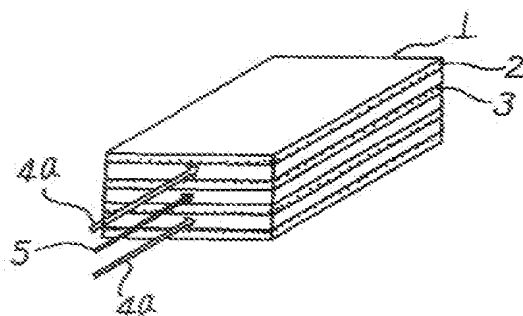
第 2 图



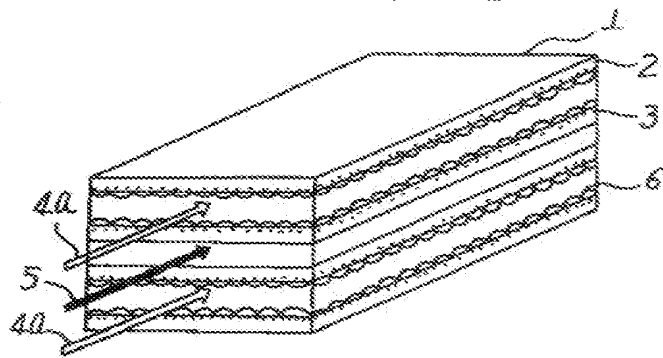
第 7 图



第 5 图



第 6 图



第 8 図

